

الكيمياء العامة

الديناميكا الحرارية الكيميائية

الجدارة:

الاستخدام العلمي لبعض المفاهيم والعلاقات الرياضية المتعلقة بالديناميكا الحرارية الكيميائية وكذلك تمكن الطالب من التنبؤ بإمكانية حدوث تفاعل كيميائي أو تغير فيزيائي بشكل تلقائي مستفيدا من البيانات أو المعلومات التجريبية والنظرية المتوفرة.

الأهداف: تمكين الطالب من فهم وإدراك

- بعض المفاهيم العلمية المتعلقة بموضوع الديناميكا الحرارية الكيميائية.
 - العوامل التي تتحكم بتلقائية التفاعلات الكيميائية والتحولات الفيزيائية.
 - العلاقة بين الخواص الحرارية للتفاعلات الكيميائية والتحولات الفيزيائية والمتطلبات الهندسية والصناعية لبعض العمليات الكيميائية.
- بالإضافة إلى ذلك

- استخدام بعض العلاقات الرياضية لحساب كمية الحرارة المنبعثة أو الممتصة أثناء التفاعلات الكيميائية والتحولات الفيزيائية المتنوعة.
- توسيع دائرة إدراك الطالب وتزويده بالأسس الضرورية لتقبل المواضيع الهندسية التطبيقية.

الوقت المتوقع للدراسة:

ثمانى ساعات

متطلبات الجدارة:

لا يحتاج الطالب الى متطلب سابق لدراسة هذه الوحدة.

7-1: مقدمة

الديناميكا الحرارية الكيميائية هي إحدى فروع الكيمياء الفيزيائية حيث تعنى بدراسة التغيرات في الطاقة الحرارية التي ترافق التحولات الكيميائية والفيزيائية المتنوعة. المعلومات التي يحصل عليها من دراسة هذا الموضوع تساعد على التنبؤ بإمكانية حدوث تغير كيميائي أو فيزيائي بشكل تلقائي أو عدم إمكانية حدوث تغير كيميائي أو فيزيائي بشكل تلقائي. هذا الفرع من فروع علم الكيمياء الفيزيائية لا يعتني بسرعة التفاعل أو الزمن الذي يحتاجه التفاعل للوصول إلى الحالة النهائية ولا يعتني كذلك بالطاقة الذي يحتاجها التفاعل حتى يبدأ (طاقة التنشيط).

7-2: بعض مصطلحات الديناميكا الحرارية الكيميائية Some Chemical Thermodynamic Terms

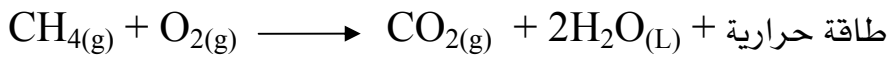
عند التحدث عن تفاعل كيميائي معين فإننا نقصد مواد كيميائية معينة تتفاعل مع بعضها ضمن حيز معين، يشار للمواد المتفاعلة في حيز معين أو لتغير فيزيائي يحدث في حيز معين بالنظام (System)، أما جزء الكون (Universe) الذي يحيط بهذا النظام فيسمى بالمحيط (Surrounding) وتفصل النظام عن المحيط حدود النظام (Boundaries).

فمثلاً عند إضافة محلول حمض الكبريتيك إلى محلول هيدروكسيد البوتاسيوم في كأس زجاجي فإن النظام هو محلول حمض الكبريتيك، و هيدروكسيد البوتاسيوم، أما حدود النظام فهي جدران الكأس الزجاجي الذي يحدث فيه التحول أو التفاعل، أما المحيط فهو باقي الكون. عند وصف تغير كيميائي أو فيزيائي، فإننا نحتاج إلى تحديد خواص النظام (أو مجموعة الظروف التي تصف النظام بشكل دقيق) قبل التغير وبعده، تسمى هذه الخواص بحالة الديناميكا الحرارية للنظام، (Thermodynamic State of a System)، ويتم وصف حالة الديناميكا الحرارية للنظام بقياس مقادير مجموعة من المتغيرات الفيزيائية للنظام مثل درجة الحرارة، الضغط، عدد مولات مكونات النظام، الطور الفيزيائي (غاز، سائل، صلب) لمكونات النظام والطاقة الداخلية للنظام حال تثبيت هذه المجموعة من المتغيرات فإنها تصبح جزءاً مكماً للنظام، أي لا يمكن الحديث عن التغيرات الحاصلة للنظام دون الإشارة لهذه المجموعة من الخواص، تسمى هذه المتغيرات الفيزيائية بدالات الحالة (State Functions) لهذه الدالات قيم ثابتة معينة عندما يكون النظام في حالة معينة، إلا أن قيمها لا تعتمد على ماص العينة، أو بمعنى آخر، فإن مقدار التغير في الدالة لا يعتمد على الطريقة التي جرى بها التغير أو التفاعل، وإنما يعتمد فقط على القيمة الابتدائية والقيمة النهائية للدالة.

لذلك فإن التغير في قيمة الدالة يصف الاختلاف بين حالتين - أي الحالة الابتدائية والحالة النهائية للنظام ، ومقدار التغير في قيمة الدالة لا يعتمد على الطريقة التي حصل فيها التفاعل الكيميائي أو التغير الفيزيائي . يرمز للتغير في دالة الحالة بالرمز Δ ويقرأ دلتا (Delta). فتشير إلى مقدار التغير في درجة الحرارة مثلاً بـ ΔT والتغير في الضغط بـ ΔP والتغير في الحجم بـ ΔV ، وهذا التغير يساوي الفرق بين قيمة الدالة النهائية وقيمتها الابتدائية .

$$\Delta T = T_2 - T_1$$

حيث T_1 و T_2 درجة الحرارة النهائية ودرجة الحرارة الابتدائية على التوالي .
 في كل تفاعل كيميائي (أو تغير فيزيائي) يحصل إما امتصاص للطاقة أو انبعاث للطاقة .
 كمية الطاقة الحرارية المنبعثة أو الممتصة من قبل نظام ما عند درجة حرارة معينة - مثل درجة حرارة الغرفة - إذا كانت نتيجة لتفاعل كيميائي تسمى حرارة التفاعل (Heat of Chemical Reaction).
 يعتبر التفاعل الكيميائي باعثاً للحرارة (Exothermic) عندما تنتقل كمية من الحرارة من النظام إلى المحيط ، وماصاً للحرارة (Endothermic) عندما يمتص النظام كمية من الحرارة من المحيط ، يرمز للحرارة المنبعثة أو الممتصة بالحرف q ، تكون قيمة q موجبة للتفاعل الماص للحرارة وسالبة للتفاعل الباعث للحرارة .
 على سبيل المثال - إذا احترق مول واحد من غاز الميثان في جو من غاز الأوكسجين كما في المعادلة:



تنتقل كمية من الحرارة مقدارها ٨٩٠ كيلو جول، وعليه فإن التفاعل باعث للحرارة وحرارة التفاعل تساوي (- ٨٩٠) كيلو جول، أما انصهار مول واحد من الثلج فإنه يتطلب امتصاص ٦,٠٢ كيلو جول كما في المعادلة.



وهذا التفاعل ماص للحرارة، وحرارة التفاعل (q) تساوي كمية موجبة ٦,٠٢ + كيلو جول.
 تجري معظم التفاعلات الكيميائية والتغيرات الفيزيائية في أواني مفتوحة للضغط الجوي، أي أن هذه التفاعلات أو التغيرات تحت ضغط ثابت (الضغط الجوي) وليس تحت حجم ثابت، قياس حرارة التفاعل

(q_p) المنبعثة أو الممتص من قبل هذه التفاعلات أو التغيرات تحت الضغط الثابت هو أسهل من قياسها عند حجم ثابت، حيث قياس حرارة التفاعل تحت الحجم الثابت تتطلب إناء أو جهاز محكم الإغلاق مصنوعاً من الفولاذ (Steel).

حرارة التفاعل المنبعثة أو الممتصة عند ضغط ثابت (q_p) لها علاقة بخاصية مهمة للمواد المتفاعلة أو الناتجة تسمى بالإنثالبي (Enthalpy) أو المحتوى الحراري (Heat Content) ويرمز لها بـ H ، وهي خاصية مميزة للمادة مثل الكثافة والحجم.. إلخ، يعتمد إنثالبي المادة على كمية المادة فمثلاً مولين من مادة معينة يحتويان على مقدار من الإنثالبي يساوي ضعف ما يحتويه مول واحد من نفس المادة، وتعتمد كمية الإنثالبي في مول واحد من المادة على تلك التغيرات الفيزيائية - مثل الضغط ودرجة الحرارة - والتي سبق أن سميناها بحالة الدالة (State Function) ، وعليه فإن الإنثالبي هو أحد خواص الديناميكا الحرارية للنظام ، يترتب على هذا أن التغير في الإنثالبي (ΔH) أو حرارة التفاعل عند الضغط الثابت (q_p) تعتمد على القيمة الابتدائية للإنثالبي (H_1) (المحتوى الإنثالبي للمواد المتفاعلة) وعلى القيمة النهائية للإنثالبي (H_2) (المحتوى الإنثالبي للمواد الناتجة) ، حيث يمكن التعبير عن التغير في حرارة التفاعل عند الضغط الثابت أو التغير في الإنثالبي بالعلاقة:

$$q_p = \Delta H = H_2 - H_1$$

تكون قيمة ΔH موجبة (أكبر من صفر) في حالة التفاعلات الماصة للحرارة وذلك لأن $H_1 < H_2$ بينما تكون قيمة ΔH سالبة (أصغر من صفر) في حالة التفاعلات الطاردة للحرارة وذلك لأن $H_1 > H_2$.

ويضاف إلى ما سبق ذكره بعض المصطلحات المتعلقة بالطاقة (Energy) الطاقة الكامنة أو طاقة الوضع (Potential Energy) وهي الطاقة المخزونة في الروابط الكيميائية، أما الطاقة الحركية فهي التي تظهر على شكل حرارة، وأثناء التفاعلات الكيميائية تتحول الطاقة الكامنة إلى طاقة حركية وبالعكس، ففي التفاعلات الكيميائية الطاردة للحرارة تتحول الطاقة الكامنة إلى طاقة حرارية، هذا يؤدي إلى ارتفاع درجة حرارة التفاعلات المعزولة (كما في العمليات الكاظمة للحرارة) (Adiabatic Process) ، أو إلى انتقال الحرارة من النظام إلى المحيط في الأنظمة غير المعزولة (نظام مفتوح) ، ويحدث عكس ذلك في التفاعلات الماصة للحرارة ، حيث تتحول الطاقة الحرارية أو الطاقة الحركية إلى طاقة كامنة .

ولما كان علم الديناميكا الحرارية يهتم بتغيرات الطاقة المرافقة للتفاعلات الكيميائية والتغيرات الفيزيائية وبشكل خاص تغيرات الطاقة الحرارية التي يمكن قياسها، ولإجراء القياس وللتعبير عن مقدار الطاقة الحرارية المنبعثة أو الممتص أثناء التفاعل الكيميائي أو التغير الفيزيائي، نحتاج إلى أن نتعرف على مصطلحات أخرى، ومن ذلك السعة الحرارية (Heat Capacity)، التي تعرف بأنها مقدار الطاقة الحرارية اللازمة لرفع درجة حرارة جسم معين أو كمية معينة من المادة درجة مئوية واحدة. فوحدة السعة الحرارية هي إذن جول / م[°] (أو J/C[°])، وتعرف الحرارة النوعية (Specific Heat) بأنها السعة الحرارية لكل غرام واحد من المادة، أي كمية الطاقة الحرارية اللازمة لرفع درجة حرارة غرام واحد من المادة درجة مئوية واحدة، ووحدتها هي جول/جم. م[°] (J/g. C[°]).

$$\text{السعة الحرارية لمادة معينة} = \text{كتلة المادة} \times \text{الحرارة النوعية للمادة}$$

ولحساب كمية التغير في الطاقة الحرارية لجسم ما، يمكن استخدام السعة الحرارية أو الحرارة النوعية للجسم إذا كان مكوناً من مادة نقية كما يلي:

$$\text{كمية الحرارة (بالجول)} = \text{السعة الحرارية} \times \text{التغير في درجة الحرارة (م}^\circ\text{)}$$

$$\text{لما كانت السعة الحرارية} = \text{الحرارة النوعية} \times \text{كتلة المادة (جم)}$$

إذن يمكن إعادة صياغة العلاقة أعلاه على الشكل التالي :

$$\text{كمية الحرارة (بالجول)} = \text{الحرارة النوعية} \times \text{كتلة المادة (جم)} \times \text{التغير في درجة الحرارة (م}^\circ\text{)}$$

وتجدر الإشارة هنا إلى الحرارة النوعية تختلف كثيراً من مادة إلى مادة أخرى وتتغير إلى درجة ما مع تغير درجة الحرارة لمادة ما.

مثال : إذا علمت أن ١٨,٥ جم من معدن معين امتصت كمية من الحرارة مقدارها ١١٧٠ جول وارتفعت درجة حرارتها من ٢٥° م إلى ٢٩,٥° م فاحسب الحرارة النوعية لهذا المعدن.

الحل :

كمية الحرارة = الحرارة النوعية × كتلة المعدن × التغير في درجة حرارة المعدن الممتصة من قبل المعدن

$$\frac{\text{كمية الحرارة الممتصة من قبل المعدن}}{\text{كتلة المعدن} \times \text{التغير في درجة الحرارة}} = \text{الحرارة النوعية}$$

وبالتعويض في العلاقة أعلاه نحصل

$$\frac{1170}{18.5 \times (25 - 29.5)} =$$

$$= 0.937 \text{ جول / جم} \cdot \text{م}^\circ \text{ (J/g} \cdot \text{C}^\circ \text{)}$$

مثال :

إذا أضفت ٢٥ جم من معدن ما عند درجة حرارة ٩٥ م° إلى ٥٠ جم من الماء عند درجة حرارة ٢٥ م° ، فإن درجة حرارة الماء ترتفع إلى ٢٩,٨ م° فإذا علمت أن الحرارة النوعية للماء تساوي ٤,١٨٤ جول/جم م° فاحسب الحرارة النوعية للمعدن ؟

الحل :

كمية الحرارة المكتسبة من الماء = كمية الحرارة المفقودة من المعدن

لذلك فإن كمية الحرارة المكتسبة من الماء = الحرارة النوعية للماء × التغير في درجة حرارة الماء .

$$4.184 \times 50 \times (25 - 29.8) =$$

$$1004 =$$

كمية الحرارة التي فقدها المعدن = الحرارة النوعية للمعدن × كتلة المعدن × التغير في درجة حرارة المعدن

$$1004 - = (29.8 - 90) \times 25 \times \text{الحرارة النوعية للمعدن}$$

$$\text{الحرارة النوعية للمعدن} = \frac{1004 -}{25 \times (29.8 - 90)}$$

$$= 0.667 \text{ جول/جم. م}^\circ$$

3-7: قياس حرارة التفاعل Heat of Reaction Measurement

يجري قياس التغيرات الحرارية بشكل عام أما تحت ضغط ثابت (q_p) أو حجم ثابت (q_v) .

فالتغيرات الحرارية نتيجة تفاعل كيميائي في وسط مائي لا يتضمن استعمال أو تكون مواد غازية تقاس عند ضغط ثابت وذلك باستخدام جهاز قياس السعرات أو الوحدات الحرارية والذي يسمى بالمسعر الحراري أو كالوري ميتر (Calorimeter) ومثل هذا المسعر يمكن أن يستخدم لقياس التغيرات الحرارية لكثير من التفاعلات - مثل تفاعلات الأحماض مع القواعد أو تفاعلات التعادل (Neutralization) ، وحيث أن القياسات تجري تحت ضغط ثابت (الضغط الجوي) فإن التغير في

الحرارة q_p يساوي التغير في الإنثالبي ΔH .

$$\Delta H = q_p$$

ولحساب التغير في الحرارة q_p أو ΔH يجب معرفة التغير في درجة حرارة كتلة معلومة من المحلول وكذلك معرفة كمية الحرارة الممتصة من قبل المسعر الحراري والتي يجري تحديدها عادةً قبل إجراء التفاعل وذلك بتسخين المسعر بواسطة كمية معروفة من الحرارة .

مثال :

إذا وضع ٥٠ مل من حمض الهيدروكلوريك تركيزه ٠,٥ مولاري مع ٥٠ مل من هيدروكسيد البوتاسيوم تركيزه ٠,٥ مولاري في مسعر حراري عند ضغط ثابت سعته الحرارية ٣٣٥ جول / م°. وكانت درجة حرارة المزيج الابتدائية تساوي ٢٢,٥ م°, والنهائية ٢٤,٩ م° فاحسب التغير في نثالي التفاعل على افتراض أن الكثافة والحرارة النوعية للمحلول تساوي الكثافة والحرارة النوعية للماء .

الحل :

إذا افترضنا ليس هناك تبادل حراري بين المحيط والنظام إذن

حرارة التفاعل تساوي = - (حرارة المحلول + حرارة المسعر)

$$\Delta H = q_p = - (q_{sol} + q_{cal})$$

• حساب الحرارة المكتسبة من قبل المحلول (q_{sol}):

$$\begin{aligned} &= \text{التغير في درجة الحرارة} \times \text{الحرارة النوعية} \times \text{كتلة المحلول} \\ &= (50 + 50) \times 4.184 \times (24.9 - 22.5) = \\ &= 2.01 \times 10^3 \text{ J} \quad (\text{جول}) \end{aligned}$$

• حساب الحرارة المكتسبة من قبل المسعر الحراري (q_{cal}):

$$\begin{aligned} &= \text{التغير في درجة حرارة المحلول} \times \text{السعة الحرارية للمسعر} \\ &= 335 \times (24 - 9 - 22.5) = \\ &= 804 \text{ J} \end{aligned}$$

وبتعويض قيم كل من q_{sol} و q_{cal} في علاقة حرارة التفاعل نحصل على:

$$\begin{aligned} q_p &= - (804 + 2.01 \times 10^3) \\ &= - 2.81 \text{ kJ} \end{aligned}$$

ولما كان: $\Delta H = q_p$

$$\therefore \Delta H = 2.81 \text{ kJ} = \text{التغير في الإنثالي}$$

فالتغيرات الحرارية للتفاعلات التي تتضمن استعمال أو إنتاج غازات - مثل تفاعلات احتراق الوقود - تقاس عند حجم ثابت وذلك باستعمال مسعر مصنوع من الفولاذ القوي (Strong steel) يسمى بالمسعر القنبلة (Bomb Calorimeter)، عند القيام بقياس التغير في الحرارة يغمس المسعر في حجم كبير من الماء، لذا فإن الحرارة المنبعثة أو الممتص من وإلى التفاعل الكيميائي داخل المسعر سوف تنتقل من وإلى الحجم الكبير من الماء.

ولما كانت هذه التفاعلات تجري تحت حجم ثابت ($\Delta V = 0$) ودرجة حرارة ثابتة ($\Delta T = 0$) فإن التغير في الطاقة (ΔE) يساوي كمية الحرارة (q_v) وذلك لعدم وقوع أو انجاز شغل (work) من قبل النظام (التفاعل الكيميائي) على المحيط الخارجي .

$$\Delta E = q_v$$

بالنسبة للتفاعلات الباعثة للحرارة:

كمية الحرارة المفقودة من = كمية الحرارة المكتسبة من قبل + كمية الحرارة المكتسبة من

قبل التفاعل المسعر القنبلة قبل الماء

مع العلم أن كمية الحرارة المكتسبة من قبل المسعر القنبلة تساوي المكافئ المائي (Water equivalent) للمسعر ، المقصود بالمكافئ المائي هو كتلة الماء التي تمتص نفس كمية الحرارة التي يتطلبها المسعر لكي ترتفع درجة حرارته بمقدار درجة واحدة ، حيث يحدد المكافئ للمسعر وذلك بتسخين المسعر بواسطة كمية من الحرارة المعلومة ومن ثم قياس الارتفاع في درجة حرارة المسعر .

لتوضيح مفهوم المكافئ المائي للمسعر دعنا نفترض أن حرق ١ جم من مركب معين ينتج أو يحرر طاقة مقدارها ٩,٥٩٨ كيلو جول وهذه الكمية من الطاقة الحرارية تسبب بارتفاع درجة حرارة المسعر ودرجة حرارة الحجم الكبير من الماء المغموس فيه المسعر بمقدار ٠,٦٢٩ م° .

الحرارة المكتسبة من قبل المسعر = الحرارة المنبعثة من قبل - الحرارة المكتسبة من

(q v) المادة المتفاعلة قبل الماء

$$\begin{aligned} q_v &= 9598 - (3000 \times 4.184 \times 0.629) \\ &= 9598 - 7895 \\ &= 1703 \text{ J or } 1.703 \text{ K J} \end{aligned}$$

المكافئ المائي للمسعر	=	الحرارة المكتسبة من قبل المسعر	×	١ جم من الماء × ١ م°
		التغير في درجة الحرارة		الحرارة النوعية للماء

=	١٧٠٣	×	١ × ١
	0.629		4.184

$$= 647 \text{ g H}_2\text{O}$$

إذن المكافئ للمسعر يساوي ٦٤٦ جم . هذا يعني أن كمية الحرارة المطلوبة لرفع درجة المسعر درجة مئوية واحد هي نفس كمية الحرارة المطلوبة لرفع درجة ٦٤٧ جم من الماء درجة مئوية واحدة .

مثال : إذا احترق ١,٤٣٥ جم من مركب النفثالين C_{10}H_8 في مسعر القنبلة عند حجم ثابت يحتوي على ٢٠٠٠ جم من الماء فإن درجة الحرارة ترتفع من ٢٠ م° إلى ٢٦ م° فإذا علمت أن السعة الحرارية للمسعر تساوي ١.٨ كيلو جول / م° فاحسب الحرارة المنبعثة نتيجة الاحتراق .

الحل : (i)

• تحسب الحرارة المكتسبة من قبل الماء (q_w أو $q_{\text{الماء}}$) باستخدام العلاقة :

$$\begin{aligned} q_w &= \text{التغير في درجة الحرارة} \times \text{كتلة الماء} \times \text{الحرارة النوعية للماء} \\ &= 4.184 \times 2000 \times (26 - 20) \\ &= 50.21 \text{ kJ} \end{aligned}$$

• ثم تحسب الحرارة المكتسبة من قبل المسعر باستخدام العلاقة :

$$\begin{aligned} \text{التغير في درجة الحرارة} \times \text{السعة الحرارية للمسعر} &= q_{\text{cal}} = \text{الحرارة المكتسبة من قبل المسعر} \\ &= 1.8 \times (26 - 20) \\ &= 10.8 \text{ KJ} \end{aligned}$$

إذن الحرارة المكتسبة من قبل الماء والمسعر تساوي :

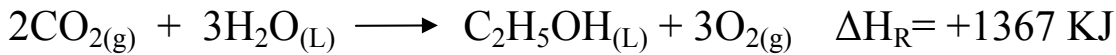
$$\begin{aligned} &= 50.21 + 10.8 \\ &= 61 \text{ KJ} \end{aligned}$$

الحرارة المكتسبة من قبل المسعر والماء = الحرارة المنبعثة ولكن تختلف عنها بالاشارة أي أن

$$q_v = -61 \text{ KJ (كيلوجول)}$$

4-7: إنثالبي التفاعل القياسي Standard Enthalpy of Reaction

يسمى التغير في الإنثالبي لتفاعل كيميائي ما بإنثالبي التفاعل ويرمز له بـ (ΔH) أو للتفاعل (ΔH) وهو يساوي حرارة التفاعل المنبعثة أو الممتصة عند الضغط الثابت وغالباً ما تكتب قيم إنثالبي التفاعل ضمن المعادلة الكيميائية الموزونة وتسمى هذا النوع من المعادلات بمعادلات الكيمياء الحرارية (Thermochemical Equations).



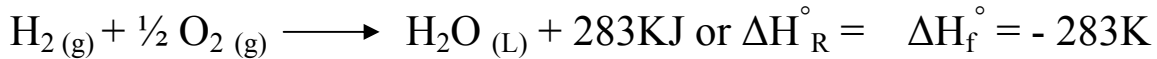
سؤال: أي التفاعلين أعلاه طارد للحرارة و أيهما ماص للحرارة ؟ كيف توصلت إلى هذه الإجابة ؟
كما ذكرنا سابقاً أن ΔH تعتمد على درجة الحرارة والضغط وطور المادة (سائل ، صلب ، غازي) ، فحرارة تكون الماء في الطور السائل تساوي - ٢٣٨ كيلو جول / مول عند درجة ١٠٠ م° وضغط ١ جو ، لكنها تساوي - ٢٨٦ كيلو جول / مول عند درجة ٢٥ م° وضغط ١ جو .

من أجل مقارنة قيم ΔH_{R} للتفاعلات المختلفة اتفق الكيميائيون على قياس حرارة التفاعل ومن ثم حساب التغير في الإنثالبي من خلال التفاعلات التي تتضمن مواد في حالتها القياسية (Standard State) ، وتعرف الحالة القياسية للمادة على أنها الحالة النقية لطور المادة الأكثر استقراراً عند ضغط جوي واحد ودرجة حرارة ٢٥ م° (أو ٢٩٨ كلفن ، K) ، يسمى التغير في الإنثالبي المحسوب تحت هذه الظروف بالإنثالبي القياسي ويرمز له بـ $\Delta H^{\circ}_{\text{R}}$ مع العلم أن الرمز ΔH° أكثر استعمالاً من الرمز الآخر .
الدائرة الصغيرة في الزاوية اليمنى العليا من الرمز تشير إلى الضغط الجوي الاعتيادي أو القياسي (١ جو).
ومما تجدر الإشارة إليه أن كثيراً من التفاعلات الكيميائية (أو التغيرات الفيزيائية) لا تحدث حقيقة عند ٢٥ م° أو ٢٩٨ كلفن ولكن قد تحدث عند درجات حرارة أعلى أو أقل من ٢٥ م° ، لذلك فإن تغيرات الإنثالبي القياسي لمثل هذه التفاعلات تختلف عن قيم التغيرات في الإنثالبي المقاسة عند ظروف غير الظروف القياسية .

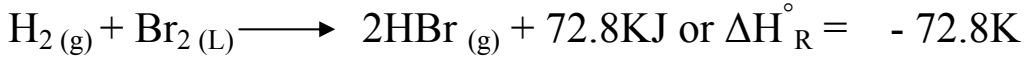
5-7: إنثالبي التكوين المولي القياسي Standard Molar Enthalpy of Formation

يُعرف إنثالبي التكوين المولي القياسي ΔH_f° [أو تكوين ΔH°] على أنه التغير في الإنثالبي (أو حرارة التفاعل) عندما يتكون مول واحد من مادة ما من عناصرها الأولية في حالتها القياسية، غالباً ما يسمى بحرارة التكوين المولية القياسية أو بشكل مختصر بحرارة التكوين (Heat of Formation).
مثال:

تحضير مول واحد من الماء في الطور السائل من تفاعل مول واحد من غاز الهيدروجين النقي مع نصف مول من غاز الأوكسجين النقي (الأطوار الأكثر استقراراً لعنصري الهيدروجين والأوكسجين).
عند الضغط الجوي الاعتيادي ودرجة الحرارة ٢٥ م° فإن التغير في الإنثالبي المصاحب لهذا التفاعل يسمى بإنثالبي التكوين المولي القياسي لمركب الماء في الطور السائل.

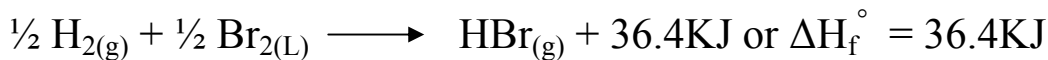


قد لا تعبر المعادلة الكيميائية الموزونة لتكوين مركب من عناصره في الحالة القياسية بشكل مباشر عن ΔH_f°



على الرغم من أن المركب $\text{HBr}(\text{g})$ قد حضر - وفقاً للمعادلة أعلاه - من العناصر المكونة له وفي حالتها القياسية إلا إن التغير في الإنثالبي المصاحب للتفاعل أعلاه اعتبر ΔH_R° وليس ΔH_f° ، السبب هو أن التغير في الإنثالبي أعلاه يصاحب تكوين مولين من $\text{HBr}(\text{g})$ وليس إلى تكوين مول واحد من المادة وهو ما ينص عليه تعريف ΔH_f° .

على كل حال يمكننا معرفة ΔH_f° للتفاعل أعلاه من خلال تقسيم المعادلة أعلاه على اثنين حيث نحصل على:



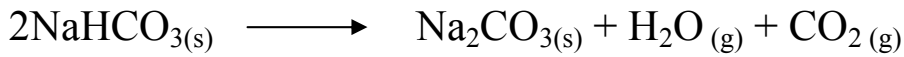
ويمكن استعمال قيم حرارة التكوين القياسية لحساب الإنثالبي القياسي لكثير من التفاعلات وذلك حسب العلاقة التالية:

إنثالبي التفاعل القياسي	=	إنثالبي التكوين المولي القياسي للمواد الناتجة	-	إنثالبي التكوين المولي القياسي للمواد المتفاعلة
-------------------------	---	--	---	--

$$\Delta H^{\circ}_R = \Delta H^{\circ}_f (\text{للمواد الناتجة}) - \Delta H^{\circ}_f (\text{للمواد المتفاعلة})$$

إنثالبي التكوين القياسي للعناصر في حالتها القياسية يساوي صفرًا، وعليه فإن إنثالبي التكوين القياسي للأوكسجين و الهيدروجين والنتروجين في حالتها الغازية يساوي صفرًا، أما عنصر البروم مثلاً فيوجد على شكل سائل في حالته القياسية، لذا فحرارة التكوين القياسية لسائل البروم يساوي صفر. أما حرارة التكوين القياسية للبروم الغاز فلا تساوي صفرًا.

مثال: احسب ΔH°_R عند درجة حرارة ٢٥ م° للتفاعل التالي



مع العلم أن إنثالبي التكوين المولي القياسي للمواد الناتجة والمتفاعلة

$$\text{NaHCO}_3(\text{s}) = - 947.7 \text{ KJ mol}^{-1}$$

$$\text{Na}_2\text{CO}_3(\text{s}) = - 1131 \text{ KJ mol}^{-1}$$

$$\text{H}_2\text{O}(\text{g}) = - 242 \text{ K J mol}^{-1}$$

$$\text{CO}_2(\text{g}) = - 394 \text{ KJ mol}^{-1}$$

الحل :

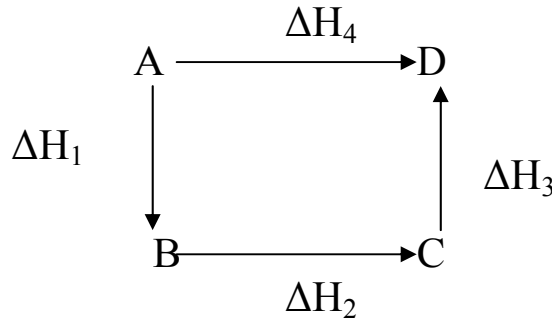
$$\begin{aligned} \Delta H^{\circ}_R &= \Delta H^{\circ}_f (\text{للمواد الناتجة}) - \Delta H^{\circ}_f (\text{للمواد المتفاعلة}) \\ &= \Delta H^{\circ}_f[\text{Na}_2\text{CO}_3(\text{s})] + \Delta H^{\circ}_f[\text{H}_2\text{O}(\text{g})] + \Delta H^{\circ}_f[\text{CO}_2(\text{g})] - 2 \Delta H^{\circ}_f[\text{NaHCO}_3(\text{s})] \end{aligned}$$

بالتعويض في العلاقة أعلاه

$$\begin{aligned} &= (- 1131) + (- 242) + (- 394) - 2 (- 947.7) \\ \Delta H^{\circ}_R &= + 128.4 \text{ KJ} \end{aligned}$$

6-7: قانون هس Hess Law

ينص قانون هس (أو قانون جمع درجات التفاعل) على أن { التغيير في الإنثالبي لتفاعل كيميائي معين يساوي قيمة ثابتة سواء حدث التفاعل مباشرة (خطوة واحدة) أو بصورة غير مباشرة (عدة خطوات) ، وهذا يتوافق مع حقيقة كون التغيير في الإنثالبي داله حاله أي أن قيمتها لا تعتمد على المسار (Pathway) الذي يسلكه التفاعل . فمثلاً إذا تكون المركب (D) من المركب (A) مباشرة أو تكون نفس المركب (D) من نفس المركب (A) ولكن عبر خطوات يتكون خلالها مركبات وسطية (B) و (C) ، ويمكن توضيح التفاعلات هذه بالمخطط التالي:

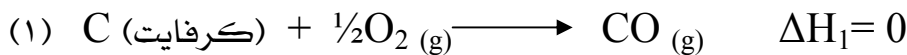


يلاحظ من الشكل أن ΔH_4 تمثل التغيير في الإنثالبي للتفاعل المباشر الذي يؤدي إلى تكوين المركب (D) بخطوة واحدة من المركب (A) أما ΔH_1 ، ΔH_2 ، ΔH_3 فتمثل التغيير في الإنثالبي لثلاث تفاعلات تقود بالنهاية إلى تكوين المركب (D) من المركب (A) ، لذا وحسب قانون هس تكون H_4 تساوي حاصل جمع ΔH_1 ، ΔH_2 ، ΔH_3 .

$$\Delta H_4 = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3$$

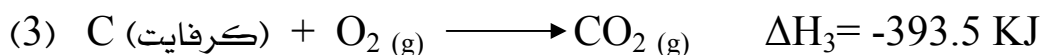
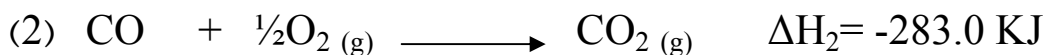
تكمن أهمية قانون هس في أنه يمكننا من حساب التغيير في الإنثالبي لتفاعلات لا يمكن إجراؤها في المختبر ، لصعوبة إجرائها ، أو لكونها غير تلقائية أو لأنها تحدث ببطء بالغ أو لأنها تعطي نواتج جانبية أو لكونها تفاعلات خطيرة كما في حالة تفاعلات المواد المشعة .

فمن الصعب على سبيل المثال قياس التغيير في الإنثالبي المصاحب لتكوين أول أكسيد الكربون (CO) عملياً من عناصره الأولية الكربون والأوكسجين .



حيث أنه يستحيل حرق الكربون في جو من الأوكسجين دون أن يتكون غاز ثاني أكسيد الكربون CO_2 بالإضافة إلى غاز أول أكسيد الكربون (غاز مميت) ، لذا يحسب التغيير في الإنثالبي

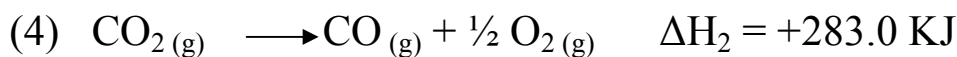
المصاحب لتكوين CO(g) بشكل غير مباشر وذلك من خلال حساب التغير في الإنثالبي لعدد من التفاعلات الأخرى التي تشترك فيما بينها بوجود أول أكسيد الكربون وعناصره الأولية ، وكما هو موضح في الأمثلة التالية :



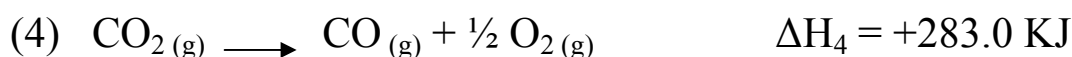
حتى نجد ΔH_1 هناك طريقتان أو أسلوبان.

أولاً : ان تتعامل تعاملاً جبرياً مع المعادلة (٢) و (٣) للحصول على المعادلة (١) و ΔH_1 ، وهذا يتم على النحو التالي :

(أ) عكس المعادلة رقم (٢) حيث نحصل على معادلة رقم (٤).

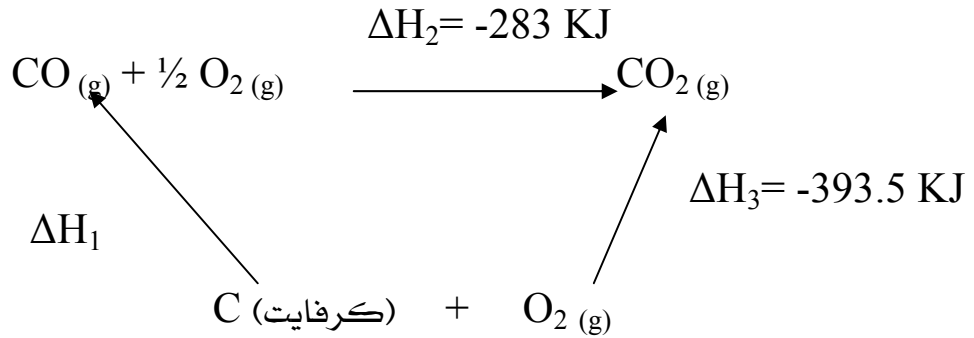


(ب) جمع المعادلة رقم (٤) مع المعادلة رقم (٣)



لاحظ المعادلة الناتجة عن جمع المعادلتين ٣ و ٤ هي نفسها المعادلة رقم (١) ، لذا فإن ΔH لهذه المعادلة يساوي ΔH_1 .

ثانياً : رسم مخطط يجمع بين جميع المعادلات (التفاعلات الكيميائية) .



يلاحظ من اتجاه الأسهم في المخطط أن

$$\Delta H_1 + \Delta H_2 = \Delta H_3$$

إعادة ترتيب المعادلة أعلاه نحصل على

$$\Delta H_1 = \Delta H_3 - \Delta H_2$$

وبتعويض قيم ΔH_2 و ΔH_3 في العلاقة أعلاه نحصل على

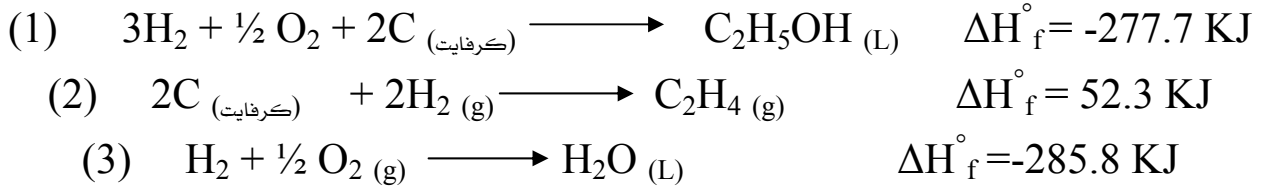
$$\begin{aligned}
 \Delta H_1 &= -393.5 - (-283.0) \\
 &= -393.5 + 283.0 \\
 \Delta H_1 &= -110.5 \text{ KJ}
 \end{aligned}$$

وهذا يعني أن التغير في الإنثالبي المرافق لتكوين CO(g) من عناصره الكربون والأوكسجين يساوي - ١١٠.٥ كيلو جول وهو تفاعل طارد للحرارة، بالإضافة إلى ذلك فإن ΔH_1 تساوي التغير في الإنثالبي لتكوين مول من CO(g) أو $\Delta H_{f(\text{CO(g)})}$.

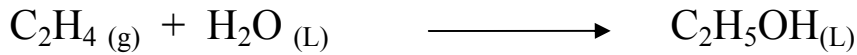
من التطبيقات المهمة لقانون هس هو حساب التغير في الإنثالبي القياسي لتفاعل (ΔH°_R) معين وذلك باستخدام قيم ΔH°_f للمواد المتفاعلة والمواد الناتجة والمرتبطة في جداول متوفرة في معظم المراجع العلمية التي تبحث في هذا الموضوع.

يمكننا توضيح ذلك من خلال المثال التالي :

استخدام المعلومات التالية :



لحساب التغير في الإنثالبي القياسي للتفاعل (ΔH_R°)



الحل : سبق أن ذكرنا العلاقة التي تجمع بين ΔH_f° و ΔH_R° وهي

$$\Delta H_R^\circ = \Delta H_f^\circ(\text{للمواد الناتجة}) - \Delta H_f^\circ(\text{للمواد المتفاعلة})$$

$$= \Delta H_f^\circ(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_{(\text{L})}) - \Delta H_f^\circ(\text{C}_2\text{H}_4_{(\text{g})}) + \Delta H_f^\circ(\text{H}_2\text{O}_{(\text{L})})$$

وبتعويض قيم ΔH_f° المتوفرة لدينا من معادلات التفاعلات ١ ، ٢ ، ٢ نحصل على:

$$= -277.7 - [52.3 + (-285.8)]$$

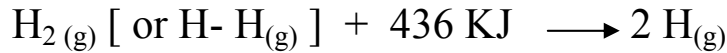
$$= -277.7 - [-233.5]$$

$$= -277.7 + 233.5$$

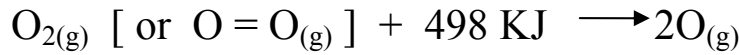
$$\Delta H_R^\circ = -44.2 \text{ KJ}$$

7-7: طاقة وإنتالبي الرابطة الكيميائية Energy and Enthalpy of Chemical Bond

تعرف طاقة الرابطة الكيميائية (E) بأنها كمية الطاقة الممتصة واللازمة لتكسير مول واحد من الروابط التساهمية بين ذرتين في جزيء غازي وتكوين ذرات في الحالة الغازية. فمثلاً الطاقة اللازمة لكسر الرابطة التساهمية بين ذرتي الهيدروجين في جزيء الهيدروجين الغازي تساوي ٤٣٦ كيلو جول لكل مول (أو كيلو جول / مول).



وطاقة الرابطة المزدوج بين ذرتي الأوكسجين في جزيء الأوكسجين تساوي ٤٩٨ كيلو جول / مول.



وعليه فإن ٤٣٦ كيلو جول / مول و ٤٩٨ كيلو جول / مول هما طاقة الرابطة المفرد H-H(g) وطاقة الرابطة المزدوج O = O(g) على التوالي .

على كل حال - فإن التعريف الدقيق لطاقة الرابطة (E) ينص على أنه التغير في الطاقة الداخلية (ΔE) المصاحب لتكسير مول واحد من الروابط التساهمية بين ذرتين في جزيء غازي وتكوين ذرات في الحالة الغازية .

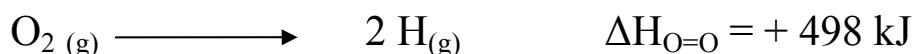
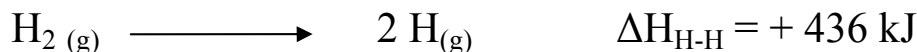
$$\Delta E = \Delta H + P\Delta V$$

وبما أن قيمة الشغل ($W=P\Delta V$) صغيرة جداً بالنسبة لقيمة ΔE المصاحبة لتكسير الرابطة الكيميائية ، فإنه يمكن القول أن الشغل ($P\Delta V$) يساوي صفرًا ، وعليه فإن طاقة الرابطة الكيميائية تساوي التغير في الإنتالبي (ΔH) المصاحب لتكسير مول واحد من الرابطة التساهمية بين الذرتين في جزيء غازي وتكوين ذرات في الحالة الغازية ، علماً أن التغير في الإنتالبي يسمى إنتالبي الرابطة.

$$\Delta E = \Delta H$$

لذلك يمكن إعادة كتابة معادلات تكسر جزيئة الهيدروجين و جزيئة الأوكسجين بالشكل

المتعارف عليه في موضوع ديناميكا الحرارية الكيميائية.



من خلال نظره تحليلية للمعادلتين أعلاه مع تذكر تعريف إنثالبي التكوين المولي القياسي يمكننا بسرعة أن ندرك أن حاصل قسمة قيمة إنثالبي الرابطة الكيميائية في المعادلات أعلاه على ٢ نحصل على إنثالبي التكوين المولي القياسي لعنصري الهيدروجين والأوكسجين في الحالة الغازية .

$$\Delta H_f^\circ [\text{O}(\text{g})] = +498 \div 2 = + 249 \text{ KJ} \setminus \text{mol}$$

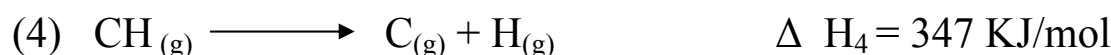
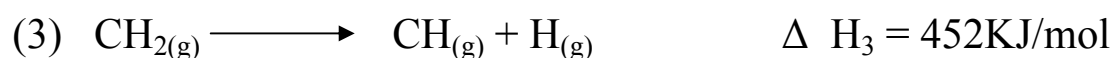
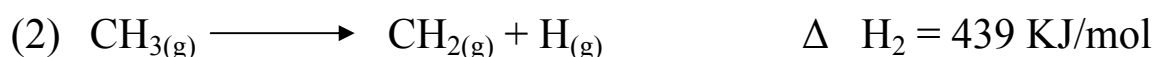
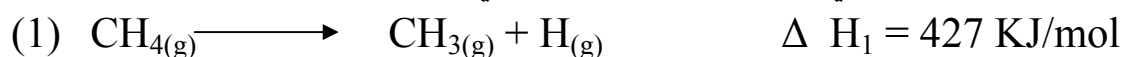
$$\Delta H_f^\circ [\text{H}(\text{g})] = +436 \div 2 = + 218 \text{ KJ} \setminus \text{mol}$$

فيما يلي قيم إنثالبي التكوين المولي القياسي لبعض العناصر في حالتها الغازية الذرية

العنصر	$\Delta H_f^\circ \text{ KJ} \setminus \text{mol}$	العنصر	$\Delta H_f^\circ \text{ KJ} \setminus \text{mol}$
F	79.1	H	٢١٨
Na	١٠٨	Li	١٦١
Si	٤٥٤	B	٥٥٥
Cl	١٢١	C	٧١٥
Br	١١٢	N	٤٧٣
I	١٠٧	O	٢٤٩

ويجب التنبه إلى أن قيم إنثالبي الرابطة في الجدول أدناه هي في الواقع متوسط حسابي لقيم الرابطة عندما توجد في أكثر من مركب - مثلاً الرابطة C - H في جزيئة الميثان (CH₄) وفي جزيئة الايثان (C₂H₆) فطاقة الرابطة تختلف من مركب لآخر، وتختلف في المركب الواحد بين موقع وموقع آخر، يمكن

ملاحظة ذلك من دراسة إنثالبي الرابطة للتفكك التدريجي لجزيئة غاز الميثان (CH₄).



بجمع المعادلات أعلاه نحصل



أي أن

$$\Delta H_R = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 + \Delta H_4$$

ولما كانت جميع روابط C - H في جزيء الميثان متماثلة في الطول والقوة فإن

$\Delta H_{\text{C-H}}$	=	1665
		4

$$= 416 \text{ KJ/mol}$$

الجدول أدناه يتضمن إنثالبي بعض الروابط .

الرابط	انثالي الرابط (كيلو جول / مول)	الرابط	انثالي الرابط (كيلو جول / مول)	الرابط
C-O	356	H-C	415	
C=O	724	H-O	463	
C-N	292	H-N	391	
C=N	619	H-F	563	
C≡N	879	H-Cl	432	
C-C	348	H-Br	366	
C=C	607	H-I	299	
C≡C	833	H-S	363	
N-O	201	F-O	190	
H-H	436	F-F	155	

ومما هو جدير بالذكر أن قوة الرابط الكيميائي تزداد بازدياد إنثالبي الرابط.

لما كانت التفاعلات الكيميائية تتضمن كسر وتكوين روابط كيميائي فمن الممكن أذن

استخدم إنثالبي الروابط المتكسرة والمتكونة في حساب إنثالبي التفاعلات التي تتضمن مواد متفاعلة

ومواد ناتجة في الطور الغازي فقط وحسب العلاقة أدناه والتي هي حالة خاصة من قانون هس.

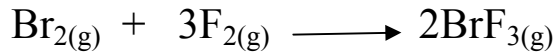
$$\Delta H^{\circ}_R = \Delta H^{\circ}_{\text{reactants in the gas phase}} - \Delta H^{\circ}_{\text{products in the gas phase}}$$

أو

للمواد الناتجة في الطور الغازي ΔH° - للمواد المتفاعلة في الطور الغازي ΔH° = للتفاعل ΔH° يتبين من العلاقة أعلاه أن التغير في إنثالبي تفاعل ما تساوي الإنثالبي أو الطاقة المطلوبة لتكسير جميع روابط المواد المتفاعلة الغازية مطروحاً منها الطاقة أو الإنثالبي اللازمة لتكوين جميع روابط المواد الناتجة في الطور الغازي علماً أن قيم إنثالبي تكسير الروابط تكون موجبه دائماً.

مثال :

استخدم إنثالبي الروابط أدناه لحساب التغير في إنثالبي التفاعل القياسي التالي عند درجة ٢٩٨ كلفن.



$$\Delta H^{\circ}_{\text{Br-Br}} = 192 \text{ كيلو جول/مول} ، \Delta H^{\circ}_{\text{F-F}} = 159 \text{ كيلو جول/مول}$$

$$\Delta H^{\circ}_{\text{Br-F}} = 196 \text{ كيلو جول/مول}$$

الحل :

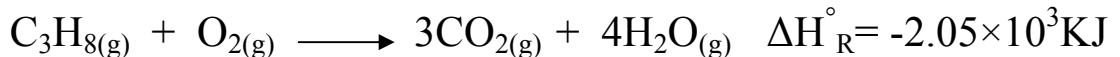
$$\begin{aligned} \Delta H^{\circ}_R &= (\Delta H^{\circ}_{\text{Br-Br}} + 3 \Delta H^{\circ}_{\text{F-F}}) - \Delta H^{\circ}_{(\text{Br-F})} \\ &= [192 + 3(159)] - (197) \\ &= [192 + 477] - 1182 \\ &= -513 \text{ KJ} \end{aligned}$$

سؤال : ما الفرق بين وحدة إنثالبي الرابط ووحدة إنثالبي التفاعل ؟

كما يمكن حساب إنثالبي رابط كيميائي معين إذا كانت إنثالبي التفاعل و إنثالبي الروابط الأخرى معلومة.

مثال :

احسب إنثالبي الرابط المزدوج بين ذرتي غاز الأوكسجين $\text{O} = \text{O}$ من التفاعل التالي :



وطاقات أو إنثالبيات الروابط الأخرى هي $741 = \Delta H_{\text{C=O}}$ ، $347 = \Delta H_{\text{C-C}}$

$414 = \Delta H_{\text{C-H}}$ ، $464 = \Delta H_{\text{O-H}}$ مع العلم أن وحدة إنثالبي الرابط هي كيلو جول /مول.

$$\begin{aligned} \Delta H^{\circ}_R &= [2 \Delta H_{\text{C-C}} + 8 \Delta H_{\text{C-H}} + 5 \Delta H_{\text{O=O}}] - [6 \Delta H_{\text{C=O}} + 8 \Delta H_{\text{O-H}}] \\ -2.05 \times 10^3 &= [2(347) + 8(414) + 5 \Delta H_{\text{O=O}}] - [6(741) + 8(464)] \end{aligned}$$

بعد عملية اعادة ترتيب العلاقة السابقة نحصل على :

$$5 \Delta H_{\text{O=O}} = 694 + 3.31 \times 10^3 - 4.45 \times 10^3 - 3.7 \times 10^3 - 2.05 \times 10^3$$

$$= 2.11 \times 10^3$$

$$\Delta H_{O=O} = 2.11 \times 10^3$$

$$= 422 \text{ KJ/mol (كيلو جول/مول)}$$

8-7: الإنتروبي Entropy

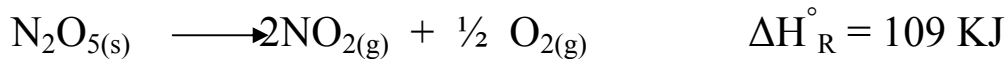
كما أشرنا في بداية هذا الفصل أن من أهداف علم الديناميكا الحرارية هو معرفة إمكانية حدوث التغيرات الكيميائية والفيزيائية بشكل تلقائي ، يقصد بتلقائية التغيرات قابلية هذه التغيرات على الحدوث بشكل ذاتي دون تأثير من العوامل الخارجية .

قد علمنا من خلال ما تقدم من هذا الفصل أن هناك تغيرات في المحتوى الطاقى للنظام ترافق حدوث التغيرات الفيزيائية والكيميائية ، معرفة نوع التغير في طاقة النظام [$0 > \Delta H > 0$] يساعد كثيراً في معرفة إمكانية حدوث التغير بشكل تلقائي ، حيث تميل التغيرات التلقائية غالباً إلى فقدان الطاقة للوصول إلى حالة أكثر استقراراً ، لكن انخفاض الطاقة (أو $\Delta H =$ كمية سالبة) التي ترافق بعض التغيرات الفيزيائية والكيميائية لا يعني دائماً أنه من المؤكد حدوث التغير بشكل تلقائي ، حيث إن هناك عدداً كبيراً من التغيرات الفيزيائية والكيميائية التلقائية يرافقها امتصاص حرارة [$\Delta H =$ كمية موجبه] أو عدم حدوث تغير في المحتوى الطاقى الداخلي [$\Delta H =$ صفر] من الأمثلة على ذلك :

١- تمدد غاز مثالي في فراغ أي عندما ينعدم الضغط الخارجي المعاكس للتمدد ، يعتبر عملية تلقائية. حيث إن كل من q , W , ΔE , ΔH يساوي صفرأ أي ليس هناك تغير بين الحالة الابتدائية والحالة النهائية لهذه الكميات .

٢- إذابة نترات الأمونيوم (NH_4NO_3) في الماء عملية تلقائية يرافقها امتصاص حرارة ($\Delta H =$ كمية موجبة) .

٣- التفكك التلقائي لخامس أكسيد النيتروجين إلى غاز ثاني أكسيد النيتروجين وغاز الأوكسجين يرافقه امتصاص طاقة ($\Delta H =$ كمية موجبة) .

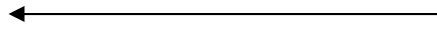


ولا شك في أن البعض سيسأل : لماذا كانت جميع التغيرات أعلاه تلقائية في حين أن التغير في الإنتالبي كان موجباً أو صفرأ ؟

للإجابة على هذا التساؤل لا بد من معرفة ما هو الشيء المشترك بين جميع هذه التغيرات ؟
الجواب: إن الشيء المشترك بين جميع هذه التغيرات هو ازدياد حالة عدم الانتظام أو العشوائية.

فعند تمدد الغاز تبتعد جسيماته عن بعضها ، فيقل ترتيبها أو انتظامها كذلك فعند إذابة الأملاح (مثل نترات الأمونيوم) تزداد العشوائية ، فقبل الإذابة كانت أيونات المذاب أو جزيئاته مرتبة وكذلك جزيئات المذيب ، أما في المحلول - فإن اختلاط أيونات المذاب أو جزيئاته مع جزيئات المذيب يزيد من حالة العشوائية أو عدم الانتظام ، أما في الحالة الثالثة أعلاه فالمادة المتفككة N_2O_5 الموجودة في الطور الصلب ذي الانتظام العالي و الحيز قد تفككة إلى نواتج غازية ذوات حركة مستمرة وتشغل حيزاً أكبر ، ففي هذا التغير أيضاً تزداد العشوائية ، يمكن القول أن العشوائية تزداد حسب الشكل التالي :

الطور الصلب > الطور السائل > الطور الغازي



ازدياد العشوائية

إذ يمكن أن نستنتج مما جاء أعلاه أن عامل العشوائية أو عدم الانتظام يساهم في تحديد تلقائية التغيرات أو بعبارة أخرى أن ازدياد العشوائية غالباً (ليس دائماً) ما ترافق التغيرات الكيميائية والفيزيائية التلقائية في علم الديناميكا الحرارية تقاس العشوائية بدالة حالة تسمى الإنتروبي (S) تزداد قيمة الإنتروبي بزيادة العشوائية ، وعليه يمكن ترتيب إنتروبي أطوار المادة الثلاث على النحو التالي :

$$S_{(s)} < S_{(L)} < S_{(g)}$$

ازدياد الإنتروبي

التغير في الإنتروبي (ΔS) لتغير أو تحويل ما يعتمد على الحالة البدائية - أي عشوائية المواد المتفاعلة - (S_i) وعلى الحالة النهائية - أي عشوائية المواد الناتجة - (S_f) ولا يعتمد على مسار التغير أو التحول .

التغير في الإنتروبي = إنتروبي المواد الناتجة - إنتروبي المواد المتفاعلة

أو :

$$\Delta S = S_{(f)} - S_{(i)}$$

من الواضح أن ΔS كمية موجبة إذا كانت $S_{(i)} < S_{(f)}$ ، وهذا النوع من التغير (ΔS) = كمية موجبة) غالباً (وليس دائماً) يرافق التغيرات التلقائية ، هناك عدد من التفاعلات التلقائية التي يكون لها التغير في الإنتروبي كمية سالبة ($\Delta S =$ كمية سالبة) - على سبيل المثال :

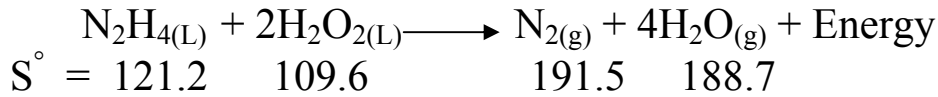
$$\text{H}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{L}) \quad \Delta S = -$$

يسمى إنتروبي مول واحد من المواد النقية المقاس عند ٢٩٨ كلفن (٢٥ م) والضغط الجوي الاعتيادي بالإنتروبي القياسي (S°) ، وعليه فإن التغير في الإنتروبي القياسي .

$$\Delta S^\circ = S^\circ_{(f)} - S^\circ_{(i)}$$

أما الإنتروبي المقاس في ظروف غير الظروف القياسية فيسمى بالإنتروبي المطلق (Absolute Entropy) . وحدة قياس الإنتروبي المطلق هي جول / كلفن أما وحدة قياس الإنتروبي القياسية هي جول / كلفن . مول . علماً أن الإنتروبي لا يقاس بوحدة الكيلو جول وذلك لصغر كميته .

مثال : احسب التغير في الإنتروبي ΔS° لتفاعل الهيدرازين (N_2H_4) وحمض البيروكسيد H_2O_2 لتفاعل الهيدرازين (N_2H_4) وحمض البيروكسيد H_2O_2 . هذا التفاعل يستخدم في دفع الصواريخ معادلة التفاعل الموزونة والإنتروبي القياسي للمواد المتفاعلة والنتيجة هي كما موضحة أدناه .



$$S^\circ = 121.2 \quad 109.6 \quad 191.5 \quad 188.7$$

مع العلم أن S° مقاساً بـ جول / مول . كلفن .

الحل :

$$\Delta S^\circ = [S^\circ_{\text{N}_2(\text{g})} + 4 S^\circ_{\text{H}_2\text{O}(\text{g})}] - [S^\circ_{\text{N}_2\text{H}_4(\text{L})} + 2 S^\circ_{\text{H}_2\text{O}(\text{L})}]$$

$$= [191.5 + 4(188.7)] - [121.2 + 2(109.6)]$$

$$= + 605.9 \text{ J/K}$$

7-9 : طاقة جيبس الحرة Gibbs Free Energy

تبين مما تقدم أنه على الرغم من أن زيادة عشوائية النظام ($\Delta S =$ كمية موجبة) وانبعث الحرارة [$\Delta H =$ كمية سالبة] من الخواص المفضلة التي تصاحب التغيرات التلقائية إلا أن هناك عدداً من التغيرات التلقائية التي يرافقها أما تناقص في كمية العشوائية ($\Delta S =$ كمية سالبة) أو امتصاص طاقة [$\Delta H =$ كمية موجبة] ، لذلك معرفة التغير في الإنتروبي (موجب أو سالب) بمفرده - أي بمعزل عن التغير في الإنثالبي - أو معرفة التغير في الإنثالبي بمفرده - أي بمعزل عن التغير في الإنتروبي - لا يساعد على تحديد وبشكل دقيق إمكانية حصول التغير بشكل تلقائي أو عكس ذلك .

خلال القرن التاسع عشر تمكن بروفيسور الرياضيات والفيزياء جي ولآرد جيبس (J. Willard Gibbs) بصياغة علاقة تجمع بين الإنثالبي و الإنتروبي لعملية ما عند درجة حرارة وضغط ثابتين ، تسمى هذه العلاقة بطاقة جيبس الحرة - ويرمز لها بالحرف G .

$$G = H - TS \text{ " عند ثبوت درجة الحرارة والضغط "}$$

وحيث أن الطاقة الحرة تعتمد على دالتي الحالة الإنتروبي و الإنثالبي فإن الطاقة الحرة هي دالة حالة أيضاً ، وعليه فإن الطاقة الحرة لا تعتمد على مسار التغير أو التحول ولكن تعتمد على الحالة النهائية [المواد الناتجة ، G_p] والحالة البدائية [المواد المتفاعلة ، G_R] للنظام .

$$\Delta G = G_p - G_R$$

لما كان التفاعل التلقائي مصحوباً بانخفاض في الطاقة أو الإنثالبي والتي هي جزء من علاقة الطاقة الحرة فإن تلقائية التفاعل تستلزم أن تكون G_p أقل من G_R أو بعبارة أخرى ΔG تساوي كمية سالبة ، على كل حال - يمكن تلخيص العلاقة بين إشارة كمية ΔG ونوع التفاعل الكيميائية أو التغير الفيزيائي على الشكل التالي

نوع التفاعل (شتوت الضفت ودرجة الحرارة	اشارة G
تفاعل لا تلقائي	+
حالة اتزان حركي	٠
تفاعل تلقائي	-

إضافة إلى ما تقدم يمكن استخدام معادلة جيبس - هيمهوتز (Gibbs-Helmholtz Equation) لحساب التغير في الطاقة الحرة للنظام عند ثبوت درجة الحرارة والضغط.

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S$$

أما في حالة استخدام القيم القياسية لكل من التغير في الإنثالبي ΔH° والتغير في الإنتروبي ΔS° فإن التغير في الطاقة الحرة المقاس يسمى بالتغير في الطاقة الحرة القياسية ، وعليه يعاد صياغة المعادلة أعلاه على الشكل التالي :

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ$$

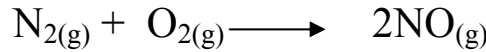
هذا ويمكن إيجاد التغير في الطاقة الحرة القياسية لأي تفاعل كيميائي باستخدام قيم طاقات التكوين الحرة القياسية ΔG_f° للمواد المتفاعلة $(\Delta G_f^\circ)_R$ وللمواد الناتجة $(\Delta G_f^\circ)_P$ بنفس الطريقة التي استخدمناها لحساب تغير الإنثالبي القياسي .

$$\Delta G^\circ = \sum n_p (G_f^\circ)_p - \sum n_R (G_f^\circ)_R$$

حيث أن \sum يعني مجموع المواد و n عدد مولات كل مادة من المواد الناتجة والمتفاعلة .

وأخيراً تعرف طاقة التكوين الحرة القياسية (ΔG_f°) لمركب ما بأنها عبارة عن التغير في الطاقة الحرة المصاحب لتكوين مول واحد من مركب ما من عناصره الأولية في حالتها القياسية ، وبناءً على هذا التعريف فإن طاقة التكوين الحرة القياسية لأي عنصر في حالته القياسية تساوي صفراً .

مثال : غاز النيتروجين وغاز الأوكسجين تشكلان ٩٩٪ من المكونات الجزيئية للهواء الذي يمكن وصفه بالهواء النقي (Reasonably Unpolluted Air) .
احسب ΔG° للتفاعل التالي عند درجة ٢٩٨ كلفن مع العلم أن $\Delta G_f^\circ(\text{NO})_{(g)}$ تساوي ٨٦,٥٧ كيلو جول / مول .



هل التفاعل تحت ظروف القياسية تفاعل تلقائي ؟

الحل :

$$\begin{aligned}\Delta G^\circ &= 2 \Delta G_f^\circ(\text{NO})_{(g)} - [\Delta G_f^\circ(\text{N}_2)_{(g)} - \Delta G_f^\circ(\text{O}_2)_{(g)}] \\ &= [2(86.57) - [0 + 0]] \\ &= + 173.1 \text{ K J}\end{aligned}$$

بسبب ΔG° كمية موجبة فإن التفاعل غير تلقائي عند درجة حرارة ٢٩٨ كلفن و ظروف قياسية .

ملاحظة : تلقائية التفاعل لا تعني بالضرورة أن التفاعل يحدث بسرعة يمكن ملاحظتها .

مثال : احسب ΔG_f° لغاز ثاني أوكسيد الكربون والذي يتم تحضيره حسب المعادلة التالية :



مع العلم أن قيم الإنتروبي القياسي لغاز الأوكسجين = ٢٠٥,٠ وللكربون الصلب = ٥,٦٩ ولغاز ثاني أوكسيد الكربون = ٢١٦,٦ وحدة قياس الإنتروبي هي جول/مول . كلفن .
الحل : نحسب أولاً التغير في الإنتروبي القياسي ΔS للتفاعل ، وهذا يساوي ΔS_f° لغاز ثاني أوكسيد الكربون في هذه الحالة .

$$\begin{aligned}\Delta S^\circ &= \Delta S_f^\circ(\text{CO}_2)_{(g)} = [S^\circ_{\text{CO}_2(g)} - (S^\circ_{\text{C}(s)} + S^\circ_{\text{O}_2(g)})] \\ &= 213.6 - (5.96 + 205) \\ &= 2.9 \text{ J / mol.k}\end{aligned}$$

نحسب ΔG_f° لغاز ثاني أكسيد الكربون من خلال استخدام العلاقة التالية :

$$\Delta G_f^\circ(\text{CO}_2)_g = \Delta H_f^\circ(\text{CO}_2)_g - T \Delta S(\text{CO}_2)_g$$

قبل تعويض القيم العددية في العلاقة أعلاه يجب تحويل قيمة الإنتروبي القياسي من وحدة جول / مول . كلفن إلى وحدة الكيلو جول / مول . كلفن وذلك لأن وحدة الإنثالبي القياسي مقاسه بالكيلو جول / مول .

يتم التحويل بقسمة قيمة الإنتروبي القياسي أعلاه على ١٠٠٠ .

$$\begin{aligned} \Delta G_f^\circ(\text{CO}_2)_g &= -394 - [298 (0.0029)] \\ &= -394.86 \text{ K J / mol} \end{aligned}$$

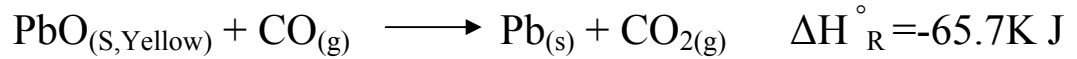
أسئلة :

س١ : عرف كلاً مما يلي : دالة الحالة ، الإنثالبي ، الإنتروبي ، التفاعل التلقائي ، قانون هس ، النظام ، طاقة الرابط ، المسعر القنبلة .

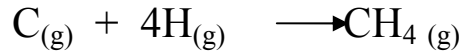
س٢ : ما الفرق بين ΔH° , ΔH ؟

س٣ : عند أي شرط تصبح حرارة التفاعل (q) مساوية للتغير في الإنثالبي (ΔH) لنفس التفاعل ؟

س٤ : اشرح ما تعنيه المعادلة الكيميائية الحرارية التالية :



س٥ : هل يمكن استخدام التفاعل التالي لحساب إنثالبي التكوين للميثان في الحالة الغازية .



إذا كانت الإجابة بنعم أو لا فاشرح السبب ؟

س٦ : اكتب معادلات كيميائية موزونة تكون لها قيمة $\Delta H^\circ_{\text{R}}$ مساوية لقيمة $\Delta H^\circ_{\text{f}}$ لكل

من المركبات التالية .

• بروميد الهيدروجين $[\text{HBr}_{(g)}]$

• ثاني أكسيد النتروجين $[\text{NO}_{2(g)}]$

• إثلين $[\text{C}_2\text{H}_{4(g)}]$

• يوديد الكالسيوم $[\text{CaI}_{2(s)}]$

س٧ : عندما حدث تفاعل كيميائي ما في مسعر سعته الحرارية ٥٦,٠ كيلو جول / ارتفعت درجة حرارة

المسعر ١,١٢ م° ، احسب التغير في الطاقة الحرارية للنظام (q) .

س ٨: احسب كمية الحرارة بالكيلو جول اللازمة لرفع درجة حرارة (٥٥,٥ جم) من معدن الألمنيوم من ٢٢,٢ م° إلى ٥٠,٥ م° إذا علمت أن الحرارة النوعية للألمنيوم تساوي ٠,٨٩٥ جول /جم م°.

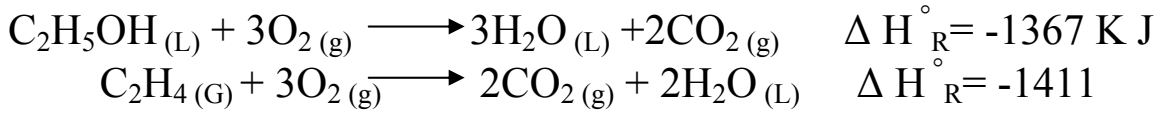
س ٩: لماذا يجب أن تحدد السعة الحرارية للمسعر عند قياس حرارة التفاعل ؟

س ١٠: شريط من المغنيسيوم كتلته ١,٢٢ جم أذيب في ١٠٠ مل من حمض الهيدروكلوريك الذي تركيزه ٦,٠٢ مولاري وكثافته النسبية ١,١. درجة حرارة الحمض الابتدائية ٢٣,٠ م°، حرارة المحلول ارتفعت إلى ٤٥,٥ م°، السعة الحرارية للمسعر الذي حصل فيه التفاعل ٥٦٢ جول / م°.

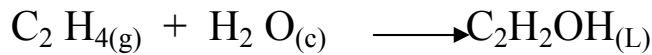
احسب التغير في الإنثالبي (ΔH) لكل مول يستهلك من المغنيسيوم تحت ظروف التجربة، افترض أن الحرارة النوعية للمحلول النهائي تساوي الحرارة النوعية للماء ٤,١٨ جول /جم م°.



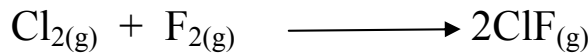
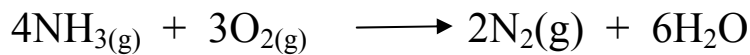
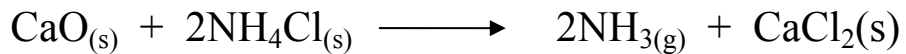
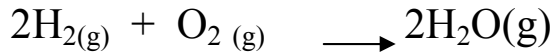
س ١١: إذا كانت لديك التفاعلات التالية مع قيم $\Delta H^{\circ}_{\text{R}}$.



فاحسب $\Delta H^{\circ}_{\text{R}}$ للتفاعل التالي.



س ١٢: حدد إشارة التغير في ΔS° (بدون حسابها) للتفاعلات التالية :

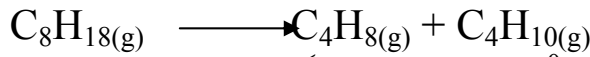


- س ١٣ : احسب ΔH_f° للمركب $HPO_3(s)$ عند 25°C من المعلومات التالية .
 للمركب $P_4O_{10}(s)$ تساوي 2984 - كيلو جول / مول .
 للمركب $HNO_3(L)$ تساوي 174.1 - كيلو جول / مول .
 للمركب $N_2O_5(g)$ تساوي 11.0 كيلو جول / مول .

- س ١٤ : شعيرت عنصر التنكستن (W) الذي يستخدم في المصباح الكهربائي يمكن تحضيرها بواسطة اختزال أكسيد التنكستن (WO_3) بواسطة غاز الهيدروجين عند درجة 1200°C

$$114.9 \text{ KJ} + WO_3(s) + 3H_2(g) \longrightarrow W(s) + 3H_2O(g)$$
 قيمة ΔH_f° للماء تساوي 241.8 - كيلو جول / مول . جد ΔH_f° لأكسيد التنكستن $WO_3(s)$

- س ١٥ : إذا كان لديك التفاعل

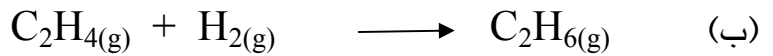
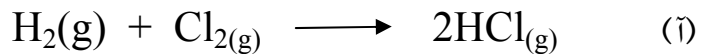


فاحسب التغير في الإنثالبي (ΔH^0) مستخدماً قيم طاقة الرابطة التالية

$$C - C = 348 \text{ كيلو جول / مول} , C - H = 616 \text{ كيلو جول / مول} .$$

$$C = C = 619 \text{ كيلو جول / مول} .$$

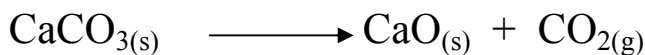
- س ١٦ : استخدم قيم S° أدناه لحساب ΔS° للتفاعلات التالية :

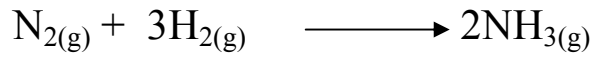


$$S^\circ_{H_2(g)} = 130.6 \text{ J/mol.K} , S^\circ_{Cl_2(g)} = 223.0 \text{ J/mol.K} , S^\circ_{HCl(g)} = 186.7 \text{ J/mol.K}$$

$$S^\circ_{C_2H_4(g)} = 226 \text{ J/mol.K} , S^\circ_{C_2H_6(g)} = 230 \text{ J/mol.K}$$

- س ١٧ : احسب التغير في كل من الإنثالبي و الإنتروبي والطاقة الحرة عند الظروف القياسية المصاحبة للتفاعلين :





حرارة التكوين القياسية (كيول جول / مول) :

$$\text{CaCO}_{3(s)} = -1206.9 \quad \text{H}_{2(g)} = \text{صفر}$$

$$\text{CaO}_{(s)} = -6351 \quad \text{NH}_{3(g)} = -45.9$$

$$\text{CO}_{2(g)} = -393.5$$

$$\text{N}_{2(g)} = \text{صفر}$$

الإنتروبي القياسي (جول / مول. كلفن)

$$\text{CaCO}_{3(s)} = 92.9 \quad \text{N}_{2(g)} = 191.5$$

$$\text{CaO}_{(s)} = 38.2 \quad \text{H}_{2(g)} = 130.6$$

$$\text{CO}_{2(g)} = 213.7 \quad \text{NH}_{3(g)} = 193$$

ثم احسب قيمة التغير في الطاقة الحرة القياسية ΔG° ، حل هذه التفاعلات تفاعلات تلقائية عند ٣٩٨ كلفن .

س١٨ : لماذا يكون تحديد تلقائية تفاعل ما عن طريق التغير في الطاقة الحرة أفضل من تحديدها عن طريق التغير في الإنتروبي أو التغير في الإنثالبي .

س١٩ : ما المقصود بطاقة التكوين الحرة القياسية ؟

س٢٠ : أي من العبارات التالية عبارة صحيحة وأيها عبارة خطأ .

- التفاعلات الباعثة للحرارة لتفاعلات تلقائية .
- التفاعل الذي له ΔS تساوي كمية موجبة تفاعل تلقائي .
- إذا كانت ΔH و ΔS لهما قيم موجبة فإن قيمة ΔG سوف تتناقص عندما ترتفع درجة الحرارة .